



INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<b>(51) Internationale Patentklassifikation <sup>7</sup> :</b> <b>B01D 71/68, C08G 65/48, 75/23, C08L 81/06</b>	<b>A1</b>	<b>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/66254</b> <b>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:</b> 9. November 2000 (09.11.00)
<b>(21) Internationales Aktenzeichen:</b> PCT/EP00/03914 <b>(22) Internationales Anmeldedatum:</b> 2. Mai 2000 (02.05.00)  <b>(30) Prioritätsdaten:</b> 199 19 708.3      30. April 1999 (30.04.99)      DE  <b>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US):</b> UNIVERSITÄT STUTTGART INSTITUT FÜR CHEMISCHE VERFAHRENSTECHNIK [DE/DE]; Böblinger Str. 72, D-70199 Stuttgart (DE).  <b>(72) Erfinder; und</b> <b>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US):</b> KERRES, Jochen [DE/DE]; Asternweg 11, D-73760 Ostfildern (DE). ZHANG, W. [CN/DE]; Allmandring 20c, D-70569 Stuttgart (DE). TANG, C. [DE/DE]; Winfriedplatz 4, D-54071 Hamm (DE).	<b>(81) Bestimmungsstaaten:</b> BR, CA, JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).  <b>Veröffentlicht</b> <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>	
<b>(54) Title:</b> STEP-BY-STEP ALKYLATION OF POLYMERIC AMINES  <b>(54) Bezeichnung:</b> STUFENWEISE ALKYLIERUNG VON POLYMEREN AMINEN  <b>(57) Abstract</b> <p>The invention relates to the following: a method for step-by-step alkylation of primary polymeric amines by step-by-step deprotonation with a metallo-organic base and subsequent reaction with an alkyl halide; a method for modifying the inventive tertiary polymeric amines with other functional groups; polymers with secondary/tertiary amino groups and with quarternary ammonium groups; polymers with secondary/tertiary amino groups and other functional groups, especially cation exchanger groupings; membranes consisting of the above polymers, these membranes being un-cross-linked, ionically cross-linked or covalently cross-linked; a method for producing acid-base-blends/acid-base-blend membranes consisting of the inventive basic polymers with polymers containing sulphonic acid, phosphonic acid or carboxyl groups; inventive acid-base blends/acid-base blend membranes, whereby said blends/blend membranes can be also covalently cross-linked; the use of the inventive ion exchanger polymers as membranes in membrane processes, for example in polymer electrolyte membrane fuel cells, direct methanol fuel cells, in redox batteries and in electrodialysis; the use of the inventive hydrophilic polymers as membranes in dialysis and reverse osmosis, nanofiltration, diffusion dialysis, gas permeation, pervaporation and perstraction.</p> <b>(57) Zusammenfassung</b> <p>Gegenstand der Erfindung sind: Verfahren zur stufenweisen Alkylierung von primären polymeren Aminen durch stufenweise Deprotonierung mit einer metallorganischen Base und nachfolgender Reaktion mit einem Alkylhalogenid; Verfahren zur Modifikation von den erfindungsgemässen tertiären polymeren Aminen mit weiteren funktionellen Gruppen; Polymere mit sekundären/tertiären Aminogruppen sowie mit quarternären Ammoniumgruppen; Polymere mit sekundären/tertiären Aminogruppen und weiteren funktionellen Gruppen, insbesondere Kationenaustauschergruppierungen; Membranen aus den obigen Polymeren, wobei die Membranen unvernetzt, ionisch vernetzt oder kovalent vernetzt sein können; Verfahren zur Herstellung von Säure-Base-Blends/Säure-Base-Blendmembranen aus den erfindungsgemässen basischen Polymeren mit Sulfonsäure-, Phosphonsäure- oder Carboxylgruppen enthaltenden Polymeren; erfindungsgemässe Säure-Base-Blends/Säure-Base-Blendmembranen, wobei die Blends/Blendmembranen zusätzlich noch kovalent vernetzt sein können; Einsatz der erfindungsgemässen Ionenaustauscherpolymere als Membranen in Membranprozessen wie in Polymerelektrolytmembranbrennstoffzellen, Direktmethanolbrennstoffzellen, in Redoxbatterien und in der Elektrodialyse; Einsatz der erfindungsgemässen hydrophilen Polymere als Membranen in Dialyse und Umkehrosmose, Nanofiltration, Diffusionsdialyse, Gaspermeation, Pervaporation und Perstraktion.</p>		

### LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidtschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland			TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauritanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko		
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CM	Kamerun			PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

# TITEL

Stufenweise Alkylierung von polymeren Aminen

## ERFINDUNGSBESCHREIBUNG

### 1. Gegenstand der Erfindung

Gegenstand der Erfindung sind:

- (1) Verfahren zur stufenweisen Alkylierung von primären polymeren Aminen durch stufenweise Deprotonierung mit einer metallorganischen Base und nachfolgender Reaktion mit einem Alkylhalogenid.
- (2) Verfahren zur Modifikation von den nach Verfahren (1) hergestellten tertiären polymeren Aminen mit weiteren funktionellen Gruppen.
- (3) Polymere mit sekundären und/oder tertiären Aminogruppen sowie mit quarternären Ammoniumgruppen, erhalten durch das Verfahren (1).
- (4) Polymere mit sekundären und/oder tertiären Aminogruppen und weiteren funktionellen Gruppen, insbesondere Kationenaustauschergruppierungen, erhalten durch das Verfahren (2).
- (5) Membranen aus den Polymeren (1), (2), (3), (4), wobei die Membranen unvernetzt oder ionisch vernetzt oder kovalent vernetzt sein können.
- (6) Verfahren zur Herstellung von Säure-Base-Blends/Säure-Base-Blendmembranen aus den basischen, gegebenenfalls weitere funktionelle Gruppen enthaltenden Polymeren (1), (2), (3), (4) mit Sulfonsäure-, Phosphonsäure- oder Carboxylgruppen enthaltenden Polymeren.
- (7) Säure-Base-Blends/Säure-Base-Blendmembranen, erhältlich durch das Verfahren (6), wobei die Blends/Blendmembranen zusätzlich noch kovalent vernetzt sein können.
- (8) Einsatz der Ionenaustauscherpolymere (3) (4) (5) (7) als Membranen in Membranprozessen wie in Polymerelektrolytmembranbrennstoffzellen (PEFC), Direktmethanolbrennstoffzellen (DMFC), in Redoxbatterien und in der Elektrodialyse.
- (9) Einsatz der hydrophilen Polymere (3) (4) (5) (7) als Membranen in Dialyse und Umkehrosmose, Nanofiltration, Diffusionsdialyse, Gaspermeation, Pervaporation und Perstraktion.

## 2. Durch diese Erfindung zu lösendes technisches Problem

Werden primäre Amine mittels bekannter Verfahren alkyliert, entstehen neben sekundärem Amin auch tertiäres Amin und quarternäres Ammoniumsalz. Mischungen niedermolekularer primärer, sekundärer und tertiärer Amine lassen sich beispielsweise mittels Destillation voneinander abtrennen. Werden jedoch die primären Aminogruppen eines Polymers mittels üblicher Verfahren alkyliert, können nach der Reaktion auf einem Makromolekül gleichzeitig primäre, sekundäre und tertiäre Aminogruppen vorhanden sein. Mit den üblichen Alkylierungsverfahren lassen sich somit aus primären polymeren Aminen nicht gezielt sekundäre oder tertiäre polymere Amine erzeugen. Dieses technische Problem wird durch diese Erfindung gelöst.

## 3. Stand der Technik und seine Nachteile

Für die Einführung primärer Aminogruppen in Polymere existieren eine ganze Reihe von Verfahren. An dieser Stelle sollen zwei von ihnen genannt werden:

- Reduktion der Nitrogruppen nitrierter Polymere mit dafür geeigneten Reduktionsmitteln, beispielsweise mit Natriumdithionit (Naik, H. A.; Parsons, I. W.: Chemical Modification of Polyarylene Ether/Sulphone Polymers: Preparation and Properties of Materials Aminated on the Main Chain, Polymer 32, 140 (1991)).
- Einführung der Azidgruppe in lithiierte Polymere, beispielsweise lithiiertes Polysulfon (Guiver, M. D.; Robertson, G. P.: Chemical Modification of Polysulfones: A Facile Method of Preparing Azide Derivatives From Lithiated Polysulfone Intermediates, Macromolecules 28, 294-301 (1995)) und nachfolgende Reduktion der Azidgruppe mit Natriumborhydrid zur Aminogruppe (Guiver, M. D.; Robertson, G. P.; Foley, S.: Chemical Modification of Polysulfones II: An Efficient Method for Introducing Primary Amine Groups onto the Aromatic Chain, Macromolecules 28, 7612-7621 (1995)).

Tertiäre Aminogruppen können in Polymere eingeführt werden, indem man lithiierte Polymere mit aromatischen Ketonen, Aldehyden oder Carbonsäureestern, die tertiäre Aminogruppen enthalten, reagieren läßt (Kerres, J.; Ullrich, A.; Häring, Th.: Modifikation von Engineeringpolymeren mit N-basischen Gruppen und mit Ionenaustauscherguppen in der Seitenkette, Deutsche Patentanmeldung 198 36 514.4 vom 12.08.1998)

Aus dem Stand der Technik ist keine Reaktion bekannt, mit der gezielt sekundäre Aminogruppen in ein Polymer eingeführt werden können, außerdem ist aus dem Stand der Technik keine Reaktion bekannt, mit der aus einem Polymer mit primären Aminogruppen ein

Polymer mit sekundären Aminogruppen und daraus ein Polymer mit tertiären Aminogruppen erzeugt werden kann.

#### 4. Aufgabe der Erfindung

Durch diese Erfindung werden Polymere zugänglich, die sekundäre Aminogruppen und/oder tertiäre Aminogruppen und/oder quarternäre Ammoniumgruppen enthalten, die stufenweise aus dem mit primären Aminogruppen modifizierten Polymer erhalten werden können. Außerdem werden mit Hilfe dieser Erfindung Polymere zugänglich, die neben tertiären Aminogruppen, die durch stufenweise Alkylierung der primären und der sekundären Aminogruppen erhalten wurden, noch weitere funktionelle Gruppen enthalten, die nach der Erzeugung der tertiären Aminogruppe in einem weiteren oder in mehreren weiteren Reaktionsschritten eingeführt wurden. Außerdem werden mit dieser Erfindung Membranen aus den obigen erwähnten Polymeren und aus weiteren Polymeren, die zugemischt werden können, zugänglich.

#### 5. Mit der Erfindung gelöste Aufgabe (Erfindungsbeschreibung)

Die Erfindungsbeschreibung ist aus Gründen der Übersichtlichkeit in 3 Teile gegliedert:

- a Stufenweise Alkylierung der primären Aminogruppen von Polymeren zur sekundären und tertiären Aminogruppe und zum quarternären Ammoniumsalz
  - b Einführung weiterer funktioneller Gruppen in das die sekundären und/oder tertiären Aminogruppen enthaltende Polymer
  - c Säure-Base-Blends aus den die sekundären und/oder tertiären Aminogruppen enthaltenden basischen Polymeren mit Polymeren, die Sulfonat-, Phosphonat- oder Carboxylatgruppen enthalten
- 
- a *Stufenweise Alkylierung der primären Aminogruppen von Polymeren zur sekundären und tertiären Aminogruppe und zum quarternären Ammoniumsalz*

Es wurde überraschend festgestellt, daß sich in Tetrahydrofuran (THF) gelöstes aminierte Polysulfon PSU, das mittels (Guiver, M. D.; Robertson, G. P.; Foley, S.: Chemical Modification of Polysulfones II: An Efficient Method for Introducing Primary Amine Groups onto the Aromatic Chain, Macromolecules 28, 7612-7621 (1995)) herstellbar ist, durch n-

Butyllithium selektiv an der Aminogruppe zum Salz  $\text{PSU-NH-Li}^+$  deprotonieren läßt. Wird das Salz  $\text{PSU-NH-Li}^+$  mit einer äquimolaren Menge an Methyljodid versetzt, entsteht das sekundäre polymere Amin  $\text{PSU-NH-CH}_3$ . Dieses sekundäre polymere Amin läßt sich in THF- $\text{Li}$  Lösung überraschenderweise wieder mit n-Butyllithium deprotonieren zum Salz  $\text{PSU-N}^-\text{CH}_3$ , das mit Methyljodid zum tertiären PSU-Amin  $\text{PSU-N(CH}_3)_2$  umgesetzt werden kann. Werden bei der Herstellung des sekundären polymeren Amins aus dem primären polymeren Amin durch Verwendung eines molaren Unterschusses von beispielsweise n-Butyllithium nicht alle  $\text{NH}_2$ -Gruppen zu  $\text{NH-Li}^+$  deprotoniert (die Deprotonierungsausbeute von n-Butyllithium ist nahezu 100%), können nach Zugabe des Methyljodids Polymere erhalten werden, die neben den alkylierten Gruppen  $\text{NHCH}_3$  noch primäre Aminogruppen  $\text{NH}_2$  im gewünschten Verhältnis  $\text{NHCH}_3$  zu  $\text{NH}_2$  enthalten. Werden bei der Herstellung des tertiären polymeren Amins aus dem sekundären polymeren Amin durch Verwendung eines molaren Unterschusses von beispielsweise n-Butyllithium nicht alle  $\text{NHCH}_3$ -Gruppen zu  $\text{NCH}_3\text{-Li}^+$  deprotoniert, können nach Zugabe des Methyljodids Polymere erhalten werden, die neben den tertiären Gruppen  $\text{N(CH}_3)_2$  noch sekundäre Aminogruppen  $\text{NHCH}_3$  im gewünschten Verhältnis  $\text{N(CH}_3)_2$  zu  $\text{NHCH}_3$  enthalten.

Das tertiäre PSU-Amin kann mittels üblicher Verfahren weiter zum quarternären Ammoniumsalz umgesetzt werden (Goerdeler, J.: Herstellung von quarternären Ammoniumverbindungen, Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Band XI/2 Stickstoffverbindungen II, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, S. 591 f. (1958)). In Abb. 1 ist die stufenweise Alkylierung von aminierte PSU zum tertiären PSU-Amin dargestellt, in Abb. 2 die Quarternisierung des tertiären PSU-Amins.

*b Einführung weiterer funktioneller Gruppen in das die sekundären und/oder tertiären Aminogruppen enthaltende Polymer*

Das die sekundären und/oder tertiären Aminogruppen enthaltende Polymer kann nun mit weiteren funktionellen Gruppen modifiziert werden. So kann beispielsweise sekundäre bzw. tertiäre Aminogruppen enthaltendes PSU mittels elektrophiler Substitutionsreaktionen mit weiteren funktionellen Gruppen modifiziert werden. In Abb. 3 ist die elektrophile Sulfonierung von mit tertiären Aminogruppen enthaltendem PSU mit konzentrierter Schwefelsäure dargestellt.

Tertiäre Aminogruppen enthaltendes Polymer kann mit metallorganischen Reagenzien metalliert, das metallierte, tertiäre Aminogruppen enthaltende Polymer kann mit praktisch allen Elektrophilen, wie in (Guiver, M. D.: Aromatic Polysulfones Containing Functional Groups by Synthesis and Chemical Modification, Dissertation, Carleton University, Ottawa-Ontario,

Canada (1987); Guiver, M. D.; Kutowy, O.; Apsimon, J. W.: Aromatische Polysulfonderivate und Verfahren zu ihrer Herstellung, DE-Offen 36 36 854 A1 (1987)) für nur lithiiertes, **nicht aminiertes** PSU beschrieben, zur Reaktion gebracht werden. In Abb. 4 ist die Lithiierung von tertiärem PSU-Amin mit anschließender Reaktion des lithiierten, tertiäre Aminogruppen enthaltenden PSU mit  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  zum PSU, das neben tertiären Aminogruppen noch  $\text{SO}_2\text{Cl}$ -Gruppen enthält, dargestellt. Das PSU-Amin-Sulfochlorid kann in einem weiteren Schritt zur PSU-Amin-Sulfonsäure hydrolysiert werden.

Die Reaktion von lithiiertem, **keine** tertiären Aminogruppen enthaltendem PSU mit  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  zum PSU-Sulfochlorid und weiter zur PSU-Sulfonsäure ist in einer Patentanmeldung beschrieben (Kerres, J.; Schnurnberger, W.: Modifizierte Polymere und Polymermembranen, Deutsche Patentanmeldung 198 09 119.2 vom 4.3.1998).

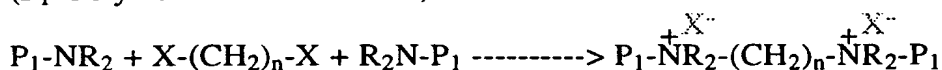
Erfindungsgemäße Polymere, die neben der tertiären Aminogruppe noch andere, vorzugsweise saure Gruppen aufweisen (Beispiele:  $\text{SO}_3\text{Y}^-$ ,  $\text{PO}_3\text{Y}_2^-$ ,  $\text{COOY}$ -Gruppen,  $\text{Y}=\text{H}$ , einwertiges Metallkation)), können zusätzlich noch kovalent nach folgendem Verfahren vernetzt werden: das die tertiären Aminogruppen und die vorzugsweise sauren Gruppen enthaltende Polymer wird in der Salzform ( $\text{Y}=\text{Li}$ ,  $\text{Na}$ ,  $\text{K}$ ) in einem dipolar-aprotischen Lösungsmittel aufgelöst (beispielsweise Dimethylsulfoxid DMSO, Sulfolan, N,N-Dimethylformamid DMF, N,N-Dimethylacetamid DMAc, N-Methylpyrrolidinon NMP). Zur Polymerlösung gibt man ein Dihalogenalkan  $\text{X}-(\text{CH}_2)_n-\text{X}$  mit  $\text{X}=\text{Br}$ ,  $\text{I}$  und  $n=3-12$  in einer Konzentration von 0,1 mol pro mol tertiärer Aminogruppe bis 0,5 mol pro mol tertiärer Aminogruppe. Während der Abdampfung des Lösungsmittels bei erhöhter Temperatur reagiert das Dihalogenalkan mit den tertiären Aminogruppen unter gleichzeitiger Bildung von quaternären Ammoniumgruppen und kovalenten Vernetzungsstellen (Abb. 5).

Wird das Säure-Base-Polymer/der Säure-Base-Polymermembran durch Nachbehandlung in verdünnter Mineralsäure in die Säureform gebracht, das heißt die  $\text{X}^-$ -, „Mikroionen“ durch „Makroionen“ der sauren Gruppen des Polymers ersetzt, wird zusätzlich zur kovalenten Vernetzung des Polymers noch intra- und intermolekulare ionische Vernetzung des Säure-Base-Polymers erhalten, was die mechanische und thermische Stabilität des Polymers signifikant erhöht.

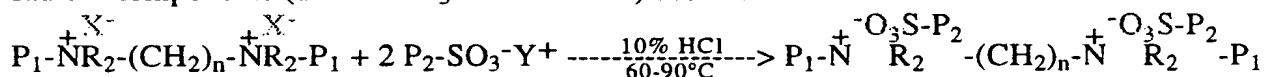
*c Säure-Base-Blends aus den die sekundären und/oder tertiären Aminogruppen enthaltenden basischen Polymeren mit Polymeren, die Sulfonat-, Phosphonat- oder Carboxylatgruppen enthalten*

Die erfindungsgemäßen sekundären und tertiären Polymer-Amine können nun mit sauren Polymeren, die  $\text{SO}_3\text{Y}^-$ ,  $\text{PO}_3\text{Y}_2^-$  oder  $\text{COOY}$ -Gruppen enthalten können ( $\text{Y}=\text{H}$ , einwertiges

Metallkation oder  $\text{NR}_3\text{H}^+$  ( $\text{R}=\text{H}$ , Alkyl, Aryl)) unter Erhalt von Säure-Base-Blends und Säure-Base-Blendmembranen beispielsweise nach (Kerres, J.; Cui, W.: Säure-Base-Polymerblends und ihre Verwendung in Membranprozessen, Deutsche Patentanmeldung 198 17 376.8 vom 18.04. 1998) kombiniert werden. Dabei können die erhaltenen Säure-Base-Blends und -blendmembranen noch zusätzlich kovalent mittels folgender Methode vernetzt werden: ein erfindungsgemäßes oder ein beliebiges polymeres tertiäres Amin (kann auch ein Polymer mit dem Pyridinrest sein) wird in einem dipolar-aprotischen Lösungsmittel (beispielsweise Dimethylsulfoxid DMSO, Sulfolan, N,N-Dimethylformamid DMF, N,N-Dimethylacetamid DMAc, N-Methylpyrrolidinon NMP) zusammen mit einem Polymer, das  $\text{SO}_3\text{Y}^-$ ,  $\text{PO}_3\text{Y}_2^-$  oder  $\text{COOY}$ -Gruppen enthalten kann ( $\text{Y}=\text{H}$ , einwertiges Metallkation oder  $\text{NR}_3\text{H}^+$  ( $\text{R}=\text{H}$ , Alkyl, Aryl)), aufgelöst. Zur Polymerlösung gibt man ein Dihalogenalkan  $\text{X}-(\text{CH}_2)_n-\text{X}$  mit  $\text{X}=\text{Br}$ ,  $\text{I}$  und  $n=3-12$  in einer Konzentration von 0,1 mol pro mol tertiärer Aminogruppe bis 0,5 mol pro mol tertiärer Aminogruppe. Während der Abdampfung des Lösungsmittels bei erhöhter Temperatur reagiert das Dihalogenalkan mit den tertiären Aminogruppen unter gleichzeitiger Bildung von quarternären Ammoniumgruppen und kovalenten Vernetzungsstellen ( $\text{P}_1$ =Polymerrest des basischen, tertiären basischen Stickstoff enthaltenden Polymers):



Dies bedeutet, daß die basische Komponente des Säure-Base-Blends/der Säure-Base-Blendmembran mit sich kovalent vernetzt ist und mit der sauren Komponente ionisch vernetzt ist, wenn der Säure-Base-Blend/die Säure-Base-Blendmembran in die Säureform gebracht wird, das heißt die  $\text{X}^-$ -„Mikroionen“ in der obigen Reaktionsgleichung durch „Makroionen“ der sauren Komponente (unten:  $-\text{SO}_3^-$ -Makroionen) des Säure-Base-Blends ersetzt werden:



Die sowohl ionische als auch kovalente Vernetzung dieser Blends/Blendmembranen führt zu sehr guten mechanischen und thermischen Stabilitäten.

## 6. Ausführungsbeispiele

### 6.1 Reaktion von diaminiertem $\text{PSU}(\text{NH}_2)_2$ mit n-Butyllithium und nachfolgend mit Methyljodid zum sekundären $\text{PSU}$ -Amin $\text{PSU}(\text{NHCH}_3)_2$

Ansatz:

9.44 gr diaminiertes PSU (0.02 mol)



500 mL THF wasserfrei  
4 mL 10M n-BuLi (0.04 mol)  
7.6 mL Jodmethan (0.12 mol)  
37 mL (0.5 mol) Triethylamin

*Versuchsaufbau:*

1L Glasreaktionskolben, mechanischer Rührer, Kühler, Argoneinlaß, Quecksilberblubbertventil

*Versuchsvorschrift*

Das diaminierte PSU wird unter Argon in THF gelöst. Dann wird es auf  $-70^{\circ}\text{C}$  heruntergekühlt. Mit 2,5 M n-BuLi wird die Lösung austitriert, bis die tiefrote Farbe des  $\text{PSU-NH-Li}^{+}$ -Ions entsteht. Dann wird die 10 M n-BuLi-Lösung in die Polymerlösung eingespritzt. Man läßt die Lösung 30 Minuten rühren. Danach wird das Methyljodid in die Lösung eingespritzt. Die Lösung entfärbt sich. Man läßt die Lösung auf Raumtemperatur erwärmen und spitzt das Triethylamin ein, um überschüssiges Methyljodid zu zerstören. Man erwärmt auf  $40^{\circ}\text{C}$  und läßt 1 Stunde rühren. Danach fällt man die Reaktionslösung in 2 L Isopropanol aus. Man rührt 1 Stunde und filtriert den Polymerniederschlag ab. Der Filtrerrückstand wird in 1 L Isopropanol aufgeschlämmt und einen Tag (24 Stunden) gerührt. Danach wird wieder filtriert, und der Filtrerrückstand wird 1 Tag bei  $70^{\circ}\text{C}$  im Trockenschrank in 1 L Wasser aufbewahrt, um Aminrückstände aus dem Polymer auszuwaschen. Es wird erneut filtriert und solange mit Wasser gewaschen, bis die Waschlösung eine neutrale Reaktion zeigt. Das Polymer wird bei  $70^{\circ}\text{C}$  im Vakuumtrockenschrank bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

6.2 Reaktion von diaminiertem  $\text{PSU}(\text{NHCH}_3)_2$  mit n-Butyllithium und nachfolgend mit Methyljodid zum tertiären PSU-Amin  $\text{PSU}(\text{NHCH}_3)_2$

*Ansatz:*

10,04 gr diaminiertes PSU  $\text{PSU}(\text{NHCH}_3)_2$  (0.02 mol)  
500 mL THF wasserfrei  
4 mL 10M n-BuLi (0.04 mol)  
7.6 mL Jodmethan (0.12 mol)  
37 mL (0.5 mol) Triethylamin

*Versuchsaufbau:*

1L Glasreaktionskolben, mechanischer Rührer, Kühler, Argoneinlaß, Quecksilberblubbertventil

*Versuchsvorschrift*

Das diaminierte PSU wird unter Argon in THF gelöst. Dann wird es auf  $-30^{\circ}\text{C}$  heruntergekühlt. Mit 2,5 M n-BuLi wird die Lösung austitriert, bis die tiefrote Farbe des PSU-NH-Li<sup>+</sup>-Ions entsteht. Dann wird die 10 M n-BuLi-Lösung in die Polymerlösung eingespritzt. Man läßt die Lösung 30 Minuten rühren. Danach wird das Methyljodid in die Lösung eingespritzt. Die Lösung entfärbt sich. Man läßt die Lösung auf Raumtemperatur erwärmen und spitzt das Triethylamin ein, um überschüssiges Methyljodid zu zerstören. Man erwärmt auf  $40^{\circ}\text{C}$  und läßt 1 Stunde rühren. Danach fällt man die Reaktionslösung in 2 L Isopropanol aus. Man rührt 1 Stunde und filtriert den Polymerniederschlag ab. Der Filtrerrückstand wird in 1 L Isopropanol aufgeschlämmt und einen Tag (24 Stunden) gerührt. Danach wird wieder filtriert, und der Filtrerrückstand wird 1 Tag bei  $70^{\circ}\text{C}$  im Trockenschrank in 1 L Wasser aufbewahrt, um Aminrückstände aus dem Polymer auszuwaschen. Es wird erneut filtriert und solange mit Wasser gewaschen, bis die Waschlösung eine neutrale Reaktion zeigt. Das Polymer wird bei  $70^{\circ}\text{C}$  im Vakuumtrockenschrank bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

*Charakterisierungsergebnisse der Reaktionsprodukte aus 6.1 und 6.2*• Elementaranalyse

In Tab. 1 sind die Ergebnisse der Elementaranalyse von PSU(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, PSU(NH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>2</sub> und PSU(N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>2</sub> wiedergegeben. Die Übereinstimmung zwischen den berechneten und experimentellen Elementaranalysedaten ist gut.

Aminierte PSU		%C	%H	%N	%S
PSU(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	berechnet	68,6	5,1	5,9	6,8
	gefunden	66,8	5,3	6,4	6,5
PSU(NH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	berechnet	69,6	5,6	5,6	6,4
	gefunden	68,3	5,9	6,1	5,9
PSU(N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	berechnet	70,4	6,1	5,3	6,1
	gefunden	68,4	5,8	5,9	5,2

• FTIR

Die IR-Spektren von PSU(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, PSU(NH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>2</sub> und PSU(N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>2</sub> sind in Abb. 6 gezeigt. Sie weisen signifikante Unterschiede auf. Besonders klar treten die Unterschiede im Wellenzahlenbereich 3300 bis etwa 3550 cm<sup>-1</sup> zutage, dem Bereich der N-H-Streckschwingungen. So treten beim primären PSU-Amin die benachbarten symmetrischen und asymmetrischen N-H-Streckschwingungen auf, während beim sekundären PSU-Amin naturgemäß nur eine N-H-Streckschwingung vorliegt, die beim tertiären PSU-Amin vollständig

verschwunden sein sollte. Im Spektrum des tertiären PSU-Amins tritt eine gegenüber dem IR-Spektrum des sekundären PSU-Amins deutlich abgeschwächte N-H-Streckschwingung auf. Dies weist darauf hin, daß in dem tertiären PSU-Amin nur noch ein kleiner Anteil an sekundären Aminogruppen vorliegt.

### 6.3 Säure-Base-Blendmembran aus den Reaktionsprodukten aus 6.1 und 6.2 mit sulfoniertem PSU in der SO<sub>3</sub>Li-Form

4,5 g sulfoniertes PSU Udel® in der SO<sub>3</sub>Li-Form (IEC=1,6 meq SO<sub>3</sub>Li/g Polymer) werden in 25 g N-Methylpyrrolidinon gelöst. Danach werden der Lösung 0,5 g des Reaktionsprodukts aus den Reaktionen 6.1/6.2 (2 Gruppen per PSU-Wiederholungseinheit) zugefügt und bis zur Auflösung gerührt. Danach wird die filtriert, entgast und in einem dünnen Film auf eine Glasplatte aufgetragen. Danach wird das Lösungsmittel bei 120°C abgedampft. Danach legt man die Glasplatte in ein Bad mit vollentsalztem Wasser ein, worauf sich die gebildete Polymermembran von der Glasplatte ablöst. Danach wird die Membran bei 70°C zuerst in 10%iger Schwefelsäure und dann in vollentsalztem Wasser nachbehandelt. Danach wird die Membran charakterisiert (s. u.).

#### *Charakterisierungsergebnisse:*

Tab. 2: Charakterisierungsergebnisse hergestellter PSU-NR<sub>2</sub>/PSU-SO<sub>3</sub>H-Membranen

Membran [Nr.]	Typ PSU-NR <sub>2</sub>	Gehalt PSU-SO <sub>3</sub> Li [Gew%]	IEC <sub>gemessen</sub> [meq SO <sub>3</sub> H/g]	Quellung [%]	R <sub>sp</sub> <sup>H**</sup> [Ω*cm]
M2	Vergleich: PSU(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	90	1,432	22,2	32,4
M3	PSU(NH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )	90	1,235	19,5	23,4
M4	PSU(N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	90	1,255	23,9	29,5

\* gemessen in 0,5 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

In Abb. 7 finden sich die Thermogravimetrie(TGA)-Kurven der drei in Tab. 2 aufgeführten Membranen.

6.4 Ionisch vernetzte Säure-Base-Blendmembran aus dem Reaktionsprodukt  
6.2 und aus sulfoniertem Polysulfon in der SO<sub>3</sub>H-Form

2,7 g sulfoniertes PSU Udel® in der SO<sub>3</sub>H-Form (IEC=1,67 meq SO<sub>3</sub>H/g Polymer) werden in 15 ml N-Methylpyrrolidinon (NMP) gelöst. Danach wird der Lösung 0,63 ml Triethylamin zugefügt, um die Sulfonsäuregruppen des sulfonierten PSU zu neutralisieren. Danach werden 0,3 g des Reaktionsprodukts aus der Reaktion 6.2 (PSU(N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>) der Lösung hinzugefügt. Man rührt bis zur Auflösung. Danach zieht man auf einer Glasplatte einen Film aus der Polymerlösung und läßt dann das Lösungsmittel bei Temperaturen von 70-90-120°C im Trockenschrank bei einem Unterdruck von zum Schluß 50 mbar abdampfen. Nachdem das Lösungsmittel abgedampft ist, läßt man die Glasplatte mit dem Polymerfilm abkühlen und legt sie danach in ein Wasserbad, damit sich der Polymerfilm von der Glasplatte ablöst. Danach wird die Membran 24 h bei 70-80°C in 10%iger Schwefelsäure und danach 24 h bei 60°C in Wasser nachbehandelt. Danach mißt man den Protonenwiderstand der Membran.

*Charakterisierungsergebnis:*  $R_{sp}^{H^+} = 83 \Omega \cdot cm$

6.5 Kovalent und ionisch vernetzte Säure-Base-Blendmembran aus dem Reaktionsprodukt  
6.2 und aus sulfoniertem Polysulfon in der SO<sub>3</sub>H-Form

2,7 g sulfoniertes PSU Udel® in der SO<sub>3</sub>H-Form (IEC=1,67 meq SO<sub>3</sub>H/g Polymer) werden in 15 ml N-Methylpyrrolidinon (NMP) gelöst. Danach wird der Lösung 0,63 ml Triethylamin zugefügt, um die Sulfonsäuregruppen des sulfonierten PSU zu neutralisieren. Danach werden 0,3 g des Reaktionsprodukts aus der Reaktion 6.2 (PSU(N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>) der Lösung hinzugefügt. Man rührt bis zur Auflösung. Dann spritzt man in die Lösung 37,4 µl Diiodbutan ein. Man läßt eine halbe Stunde rühren. Danach zieht man auf einer Glasplatte einen Film aus der Polymerlösung und läßt dann das Lösungsmittel bei Temperaturen von 70-90-120°C im Trockenschrank bei einem Unterdruck von zum Schluß 50 mbar abdampfen. Nachdem das Lösungsmittel abgedampft ist, läßt man die Glasplatte mit dem Polymerfilm abkühlen und legt sie danach in ein Wasserbad, damit sich der Polymerfilm von der Glasplatte ablöst. Danach wird die Membran 24 h bei 70-80°C in 10%iger Schwefelsäure und danach 24 h bei 60°C in Wasser nachbehandelt. Danach mißt man den Protonenwiderstand der Membran.

*Charakterisierungsergebnis:*  $R_{sp}^{H^+} = 107 \Omega \cdot cm$

## 7. Neuheit der Erfindung

Die vorgenannten neuen sekundären und tertiären Polymer-Amine und das Verfahren zur Herstellung derselben sind bisher in der Literatur nicht beschrieben worden. Es sind auch keine Polymere bekanntgeworden, die neben den erfindungsgemäßen sekundären und tertiären Aminogruppen noch weitere funktionelle Gruppen, insbesondere Kationenaustauschergruppen, enthalten. Es sind auch keine Säure-Base-Blendmembranen aus den erfindungsgemäßen sekundären und/oder tertiären Polymer-Aminen und aus Kationenaustauschergruppen ( $\text{SO}_3\text{Y}^-$ ,  $\text{PO}_3\text{Y}_2^-$  oder  $\text{COOY}$ -Gruppen,  $\text{Y}=\text{H}$ , einwertiges Metallkation oder  $\text{NR}_3\text{H}^+$  ( $\text{R}=\text{H}$ , Alkyl, Aryl)) enthaltenden Polymeren bekanntgeworden. Ebenso sind aus der Literatur keine gleichzeitig ionisch und kovalent vernetzten Säure-Base-Polymere und Säure-Base-Polymerblends bekanntgeworden.

## 8. Vorteile der Erfindung

Die Vorteile der Erfindung sind:

- Es können aus primären polymeren Aminen gezielt sekundäre und/oder tertiäre polymere Amine erzeugt werden. Die Ausbeuten der Reaktion sind gut, bei gemischten erfindungsgemäßen polymeren Aminen kann gezielt das Verhältnis zwischen primären und sekundären und zwischen sekundären und tertiären Aminogruppen eingestellt werden.
- Aus den so erhaltenen tertiären polymeren Aminen können gezielt unvernetzte oder bis zum gewünschten Grad vernetzte quarternäre Ammoniumsalze (Anionenaustauscherpolymere und -membranen) hergestellt werden.
- In die erfindungsgemäßen sekundären und/oder tertiären polymeren Amine können mittels elektrophiler Reaktion gezielt weitere funktionelle Gruppen eingeführt werden.
- In die erfindungsgemäßen tertiären polymeren Amine können mittels Metallierung und nachfolgender Reaktion mit einem gewünschten Elektrophil gezielt weitere funktionelle Gruppen eingeführt werden.
- Die erfindungsgemäßen polymeren Amine können mit Kationenaustauschergruppen enthaltenden Polymeren wunschgemäß zu Säure-Base-Blends umgesetzt werden.
- Die erfindungsgemäßen Säure-Base-Polymere und Säure-Base-Polymerblends können gleichzeitig kovalent und ionisch vernetzt werden.

## 9. Schlagworte

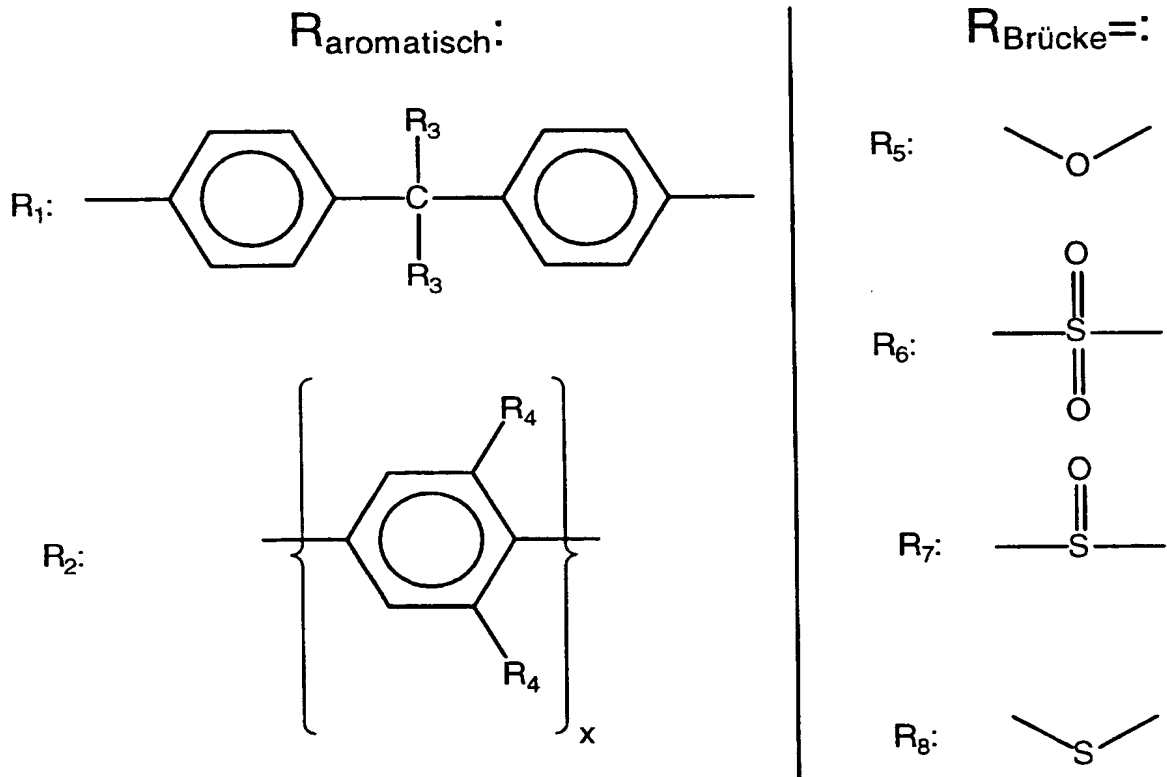
polymeres Amin  
Aminopolymer  
aminiertes Polymer  
Amin-Alkylierung  
sekundäres polymeres Amin  
tertiäres polymeres Amin  
metallorganische Verbindungen  
Butyllithium  
Lithiierung  
Arylhauptkettenpolymere  
Anionenaustauscherpolymere  
Anionenaustauscherpolymermembranen  
Kationenaustauscherpolymere  
Sulfonsäuregruppen  
Phosphonsäuregruppen  
Carboxylgruppen  
Kationenaustauscherpolymermembranen  
Säure-Base-Polymere  
Säure-Base-Polymerblends  
Säure-Base-Polymerblendmembranen  
metalliertes Arylhauptkettenpolymer  
Membranbrennstoffzellen  
Membranen  
Membranverfahren  
kovalente Vernetzung unter Quarternisierung  
kovalente und ionische Vernetzung

## PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur stufenweisen Alkylierung von primären polymeren Aminen in Lösung oder in Suspension, dadurch gekennzeichnet, daß in der ersten Stufe die primäre Aminogruppe durch eine metallorganische Base deprotoniert wird und danach das gebildete Carbanion mit einem Alkylhalogenid zu einer sekundären Aminogruppe umgesetzt wird, und daß in der zweiten Stufe die sekundäre Aminogruppe erneut mit der metallorganischen Base deprotoniert wird, und danach das gebildete Carbanion mit einem Alkylhalogenid zu einer tertiären Aminogruppe umgesetzt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1 zur Herstellung von Polymeren mit primären und sekundären Aminogruppen oder von Polymeren mit sekundären und tertiären Aminogruppen in Lösung oder in Suspension, dadurch gekennzeichnet, daß das primäre Amin/sekundäre Amin mit weniger als der äquimolaren Menge an metallorganischer Verbindung umgesetzt wird, so daß bei der Umsetzung der metallierten Aminogruppen mit dem Alkylhalogenid Polymere entstehen, die sowohl primäre als auch sekundäre Aminogruppen oder sowohl sekundäre als auch tertiäre Aminogruppen tragen.
3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß das alkylierte polymere sekundäre und/oder tertiäre Amin in Lösung oder in Suspension mittels elektrophiler Substitutionsreaktion mit weiteren funktionellen Gruppen substituiert wird.
4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß das gebildete tertiäre Aminogruppen enthaltende Polymer in Lösung oder in Suspension mittels metallorganischer Verbindungen zuerst deprotoniert und dann mit Elektrophilen zur Reaktion gebracht wird.
5. Verfahren zur Quarternisierung des nach Anspruch 1 gebildeten tertiären polymeren Amins, dadurch gekennzeichnet, daß das tertiäre polymere Amin in Lösung oder in Suspension mit einem Alkylhalogenid oder einem Gemisch von Alkylhalogeniden zu einem quarternären Ammoniumsalz umgesetzt wird.
6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die zu alkylierende Aminogruppe an einer aromatischen oder heteroaromatischen Gruppe des Polymers hängt.

7. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Aminogruppen tragende Polymer ein Arylhauptkettenpolymer ist.

8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß das Arylhauptkettenpolymer aus folgenden Bausteinen zusammengesetzt sein kann:



$R_3, R_4 = \text{H, Methyl, Trifluormethyl, } C_nH_{2n+1} \text{ mit } n=1-20, \text{ Phenyl, Naphtyl, Pyridyl}$

Beispiele für erfindungsgemäß einsetzbare Arylhauptkettenpolymere sind einige wichtige Engineering-Thermoplaste wie:

- Poly(ethersulfon) PSU Udel® ( $[R_1-R_5-R_2-R_6-R_2-R_5]_n$ ;  $R_2: x=1, R_4=H$ ),
- Poly(ethersulfon) PES VICTREX® ( $[R_2-R_6-R_2-R_5]_n$ ;  $R_2: x=1, R_4=H$ ),
- Poly(phenylsulfon) RADEL R® ( $[(R_2)_2-R_5-R_2-R_6-R_2]_n$ ;  $R_2: x=2, R_4=H$ ),
- Polyetherethersulfon RADEL A® ( $[R_5-R_2-R_5-R_2-R_6]_n-[R_5-R_2-R_6-R_2]_m$ ;  $R_2: x=1, R_4=H, \frac{n}{m}=0,18$ ),
- Poly(phenylensulfid) PPS ( $[R_2-R_8]_n$ ;  $R_2: x=1, R_4=H$ )
- Poly(phenylenoxid) PPO ( $[R_2-R_5]_n$ ;  $R_4=CH_3$ )

9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymer ein Polymer aus der Gruppe der Polyethersulfone ist.



10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymer Polysulfon Udel® ist.
11. Verfahren nach den Ansprüchen 1, 2, 4, 6, 7, 8, 9, 10, dadurch gekennzeichnet, daß die metallorganische Verbindung eine Lithium- oder Natrium-organische Verbindung ist.
12. Verfahren nach dem Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß die metallorganische Verbindung eine Lithium-organische Verbindung ist.
13. Verfahren nach dem Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Lithium-organische Verbindung n-, sec.- oder tert. Butyllithium ist.
14. Verfahren nach den Ansprüchen 1, 2, 4, 6, 7, 8, 9, 10, dadurch gekennzeichnet, daß als Lösungs- oder Suspensionsmittel für die Deprotonierungs- und nachfolgende Alkylierungsreaktion ein Etherlösungsmittel (Tetrahydrofuran, Glyme, Diglyme, Triglyme, Dioxan), ein Aromat (Benzol, Toluol, Xylol), Sulfolan, oder Gemische jeweils zweier dieser Lösungsmittel verwendet werden.
15. Verfahren nach dem Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß als Lösungs- oder Suspensionsmittel für die Deprotonierungs- und nachfolgende Alkylierungsreaktion ein Etherlösungsmittel verwendet wird.
16. Verfahren nach dem Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß als Lösungs- oder Suspensionsmittel für die Deprotonierungs- und nachfolgende Alkylierungsreaktion Tetrahydrofuran verwendet wird.
17. Verfahren nach den Ansprüchen 1, 2, 4, 5, 6, dadurch gekennzeichnet, daß als Alkylhalogenid  $C_nH_{2n+1}X$  ein Alkylhalogenid mit  $n=1-12$  und  $X=Cl, Br, I$  verwendet wird.
18. Verfahren nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, daß als Alkylhalogenid ein Alkyljodid verwendet wird.
19. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Anzahl an primären Aminogruppen im zu alkylierenden aminierten Polymer zwischen 0,1 und 4 pro Polymer-Wiederholungseinheit liegen kann.

20. Verfahren nach dem Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß mittels elektrophiler Substitutionsreaktion die Gruppen  $-\overset{\text{O}}{\underset{\text{||}}{\text{C}}}-\text{R}$ ,  $-\text{SO}_3\text{H}$ ,  $-\text{NO}_2$  eingeführt werden.
21. Verfahren nach dem Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Elektrophilen  $\text{SO}_2$ ,  $\text{SO}_3$ ,  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{SOCl}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{COCl}_2$ ,  $\text{PCl}_3$ ,  $\text{PCl}_5$ ,  $\text{POCl}_3$ ,  $\text{Cl-PO(OR)}_2$ , aromatische Ketone, aromatische Aldehyde, aromatische Carbonsäureester oder aromatische Carbonsäurechloride mit dem deprotonierten Polymer zur Reaktion gebracht werden.
22. Verfahren nach dem Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, daß die polymeren, alkylierten Amine mit folgenden weiteren Gruppen substituiert sind:  $-\text{SO}_2\text{Y}$ ,  $-\text{SO}_3\text{Y}$ ,  $-\text{SO}_2\text{Cl}$ ,  $-\text{SOCl}$ ,  $-\text{COOY}$ ,  $-\text{PO}_2\text{H}_2$ ,  $-\text{PO}_3\text{H}_2$ ,  $-\overset{\text{O}}{\underset{\text{||}}{\text{C}}}-\text{R}$  ( $\text{Y}=\text{H}$ , einwertiges Metallkation).
23. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß das tertiäre polymere Amin in Lösung oder in Suspension mit einem Gemisch von Mono- und Dihalogenalkanen zum quarternären Ammoniumsalz umgesetzt wird, wobei die Dihalogenalkane zu einer kovalenten Vernetzung des entstehenden quarternären Ammoniumsalzes führen.
24. Verfahren nach Anspruch 23, dadurch gekennzeichnet, daß die Dihalogenalkane folgende Summenformel aufweisen:  $\text{X}-(\text{CH}_2)_n-\text{X}$  mit  $\text{X}=\text{Br}$ ,  $\text{I}$  und  $n=3-12$ .
25. Polymere und Membranen, die sekundäre Aminogruppen tragen, erhältlich durch Verfahren nach den Ansprüchen 1, 6, 7, 8, 9, 10.
26. Polymere und Polymermembranen, die tertiäre Aminogruppen tragen, erhältlich durch Verfahren nach den Ansprüchen 1, 6, 7, 8, 9, 10.
27. Polymere und Polymermembranen, die primäre und sekundäre Aminogruppen tragen, erhältlich durch Verfahren nach den Ansprüchen 2, 6, 7, 8, 9, 10.
28. Polymere und Polymermembranen, die sekundäre und tertiäre Aminogruppen tragen, erhältlich durch Verfahren nach den Ansprüchen 2, 6, 7, 8, 9, 10.
29. Polymere und Polymermembranen, die neben den sekundären und/oder tertiären Aminogruppen noch weitere, elektrophil eingeführte funktionelle Gruppen tragen, erhältlich durch Verfahren nach den Ansprüchen 3, 6, 7, 8, 9, 10 und 20.

30. Polymere und Polymermembranen nach Anspruch 29, dadurch gekennzeichnet, daß die weiteren, elektrophil eingeführten Gruppen die  $\text{SO}_3\text{Y}$ - oder die  $\text{NO}_2$ -Gruppe sind ( $\text{Y}=\text{H}$ , einwertiges Metallkation).
31. Polymere und Polymermembranen, die neben den tertiären Aminogruppen noch weitere Gruppen tragen, die durch Reaktion mit metallorganischen Verbindungen und nachfolgender Reaktion mit einem Elektrophil eingeführt werden, erhältlich durch Verfahren nach den Ansprüchen 4, 6, 7, 8, 9, 10, 21, 22.
32. Polymere und Polymermembranen nach Anspruch 31, dadurch gekennzeichnet, daß die weiteren funktionellen Gruppen Kationenaustauschergruppen sind.
33. Polymere und Polymermembranen nach Anspruch 32, dadurch gekennzeichnet, daß die Kationenaustauschergruppen  $\text{SO}_3\text{Y}$ -,  $\text{COOY}$ - oder  $\text{PO}_3\text{H}_2$ -Gruppen sind ( $\text{Y}=\text{H}$ , einwertiges Metallkation).
34. Unvernetzte und kovalent vernetzte Anionenaustauscherpolymere und Anionenaustauscherpolymermembranen, erhältlich durch Verfahren nach den Ansprüchen 5, 17, 18, 23 und 24.
35. Polymere und Polymermembranen nach den Ansprüchen 25 bis 33, dadurch gekennzeichnet, daß sie unvernetzt, physikalisch vernetzt, ionisch vernetzt und/oder kovalent vernetzt sein können.
36. Verfahren zur Herstellung von Säure-Base-Blends/Säure-Base-Blendmembranen aus den basischen, gegebenenfalls weitere funktionelle Gruppen enthaltenden Polymeren aus den Ansprüchen 1, 2, 3, 4, 5, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34 mit Sulfonsäure-, Sulfonsäuresalz-, Phosphonsäure-, Phosphonsäuresalz-, Carbonsäure- oder Carbonsäuresalzgruppen enthaltenden Polymeren, dadurch gekennzeichnet, daß das basische Polymer zusammen mit dem sauren Polymer in einem dipolar-aprotischen Lösungsmittel aufgelöst wird, das Lösungsmittel verdampft wird und durch Nachbehandlung des Säure-Base-Blends/der Säure-Base-Blendmembran in verdünnter Mineralsäure die saure Form des Säure-Base-Blends/der Säure-Base-Blendmembran hergestellt wird.
37. Verfahren nach Anspruch 36, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerhauptkette des die Kationenaustauschergruppen enthaltenden Polymers die in Anspruch 8 aufgeführten Bausteine aufweisen kann.

38. Verfahren nach Anspruch 36, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerhauptkette des die Kationenaustauschergruppen enthaltenden Polymers ein Aryletherketon ist.
39. Verfahren nach Anspruch 38, dadurch gekennzeichnet, daß das Aryletherketon Polyetherketon (PEK), Polyetheretherketon (PEEK), Polyetherketonetherketon (PEKEK), oder Polyetherketonketon (PEKK) sein kann.
40. Verfahren nach den Ansprüchen 36 bis 39, dadurch gekennzeichnet, daß das dipolar-aprotische Lösungsmittel Dimethylsulfoxid DMSO, Sulfolan, N,N-Dimethylformamid DMF, N,N-Dimethylacetamid DMAc oder N-Methylpyrrolidinon NMP sein kann.
41. Verfahren zur kovalenten Vernetzung von Säure-Base-Blends/Säure-Base-Blendmembranen, dadurch gekennzeichnet, daß ein erfindungsgemäßes, durch Alkylierung von primärem polymerem Amin erhaltenes tertiäres polymeres Amin aus den Ansprüchen 1 bis 4 oder ein beliebiges tertiäres polymeres Amin (tertiären basischen N enthaltendes Polymer) zusammen mit einem sauren Polymer in einem dipolar-aprotischen Lösungsmittel nach dem Anspruch 36 aufgelöst wird, der Polymerlösung ein Dihalogenalkan oder ein Gemisch von Dihalogenalkan und Monohalogenalkanen nach den Ansprüchen 23 und 24 hinzugefügt wird, und während der Abdampfung des Lösungsmittels bei erhöhter Temperatur eine kovalente Vernetzung und gleichzeitig eine Quarternisierung von tertiären Aminogruppen stattfindet.
42. Verfahren nach Anspruch 41, dadurch gekennzeichnet, daß der Lösung der Mischung des tertiären polymerenamins mit der polymeren Säure eine Menge von Dihalogenalkan hinzugefügt wird, die zwischen 0,05 mol pro mol tertiärer Aminogruppe und 0,5 mol pro mol tertiärer Aminogruppe liegt.
43. Kovalent und ionisch vernetzte Säure-Base-Blends/Säure-Base-Blendmembranen, erhältlich durch Verfahren nach den Ansprüchen 36 bis 42.
44. Verfahren zur kovalenten und ionischen Vernetzung von Säure-Base-Polymeren/Säure-Base-Polymermembranen, dadurch gekennzeichnet, daß ein erfindungsgemäßes, tertiäre Aminogruppen und  $\text{SO}_3\text{Y}^-$ ,  $\text{PO}_3\text{Y}_2^-$  oder  $\text{COOY}^-$ -Gruppen ( $\text{Y}=\text{H}$ , einwertiges Metallkation) enthaltendes Polymer nach den Ansprüchen 4, 21, 22, 30, 31, 32, 33, 35 oder ein beliebiges, tertiäre Aminogruppen (tertiären basischen N) und  $\text{SO}_3\text{Y}^-$ ,  $\text{PO}_3\text{Y}_2^-$  oder  $\text{COOY}^-$ -Gruppen ( $\text{Y}=\text{H}$ , einwertiges Metallkation) enthaltendes Polymer in einem dipolar-aprotischen Lösungsmittel aus Anspruch 40 aufgelöst wird, der Polymerlösung ein Dihalogenalkan oder ein

Gemisch von Dihalogenalkan und Monohalogenalkanen nach den Ansprüchen 23 und 24 hinzugefügt wird, und während der Abdampfung des Lösungsmittels bei erhöhter Temperatur eine kovalente Vernetzung und gleichzeitig eine Quarternisierung von tertiären Aminogruppen stattfindet.

45. Verfahren nach Anspruch 44, dadurch gekennzeichnet, daß der Lösung des Polymers eine Menge von Dihalogenalkan hinzugefügt wird, die zwischen 0,05 mol pro mol tertiärer Aminogruppe und 0,5 mol pro mol tertiärer Aminogruppe liegt.

46. Verfahren nach den Ansprüchen 41, 44 und 45, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerfilme (Membranen) nach der Lösungsmittelabdampfung durch Nachbehandlung in verdünnter Mineralsäure bei 60-90°C in die Säureform überführt werden, wobei es zur Ausbildung der ionischen Vernetzungsstellen zwischen den durch die Vernetzungsreaktion gebildeten quarternären Ammoniumionen und den Säureanionen durch Extraktion der Mikroionen  $X^-$  (Ansprüche 23 und 24) und  $Y^+$  (Anspruch 44) kommt.

47. Kovalent und ionisch vernetzte Säure-Base-Polymere/Säure-Base-Polymermembranen, erhältlich durch Verfahren nach den Ansprüchen 44 bis 46.

48. Verwendung der hydrophilen Polymere und Polymerblends nach den Ansprüchen 25 bis 47 in Form dünner Folien (Membranen) oder in Form von Hohlfasern in der Pervaporation, Perstraktion, Gastrennung, Dialyse, Ultrafiltration, Nanofiltration oder Umkehrosmose.

49. Verwendung von Säure-Base-Polymerblends nach den Ansprüchen 36 bis 47 in Form dünner Folien (Membranen) als protonenleitender Elektrolyt in Membranbrennstoffzellen ( $H_2$ -Polymerelektrolytbrennstoffzellen oder Direktmethanolbrennstoffzellen), in der Polymerelektrolytmembran(PEM)-Elektrolyse, in der wässrigen oder nichtwässrigen Elektrodialyse oder in der Diffusionsdialyse.

50. Verwendung von Anionenaustauscherpolymeren nach den Ansprüchen 5, 23, 24, 34 in Form dünner Folien (Membranen) als ionenleitender Elektrolyt in der Polymerelektrolytmembran(PEM)-Elektrolyse, in der wässrigen oder nichtwässrigen Elektrodialyse oder in der Diffusionsdialyse.

## ZEICHNUNGEN/ABBILDUNGEN

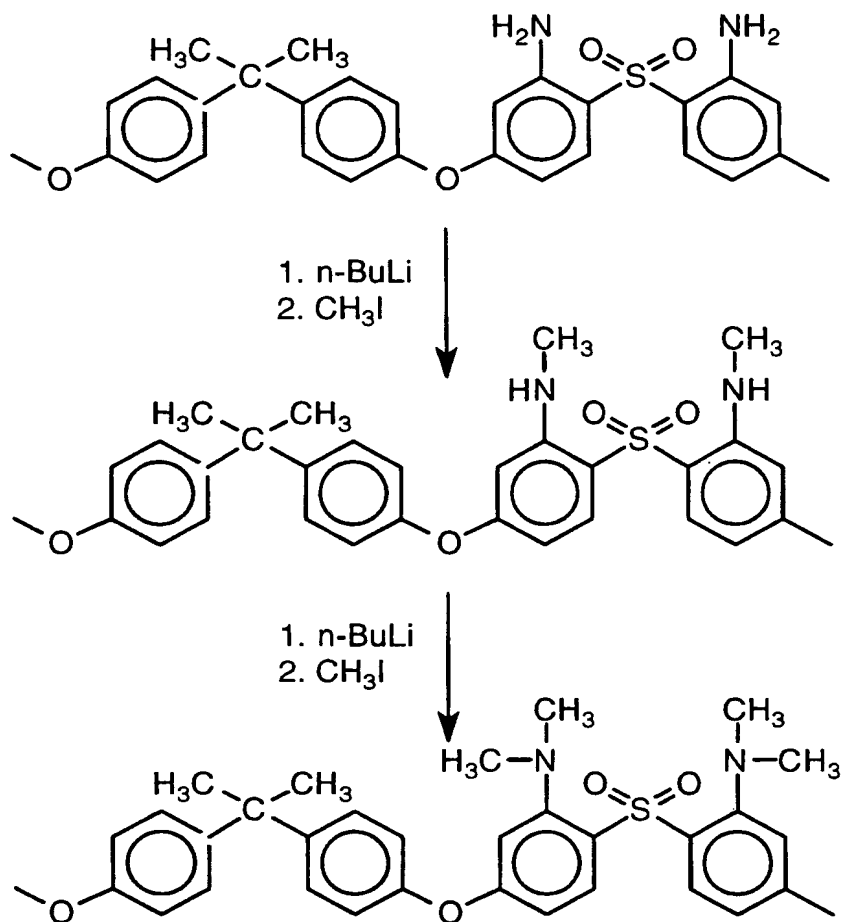


Abb. 1: Alkylierung von primärem PSU-Amin zum tertiären PSU-Amin

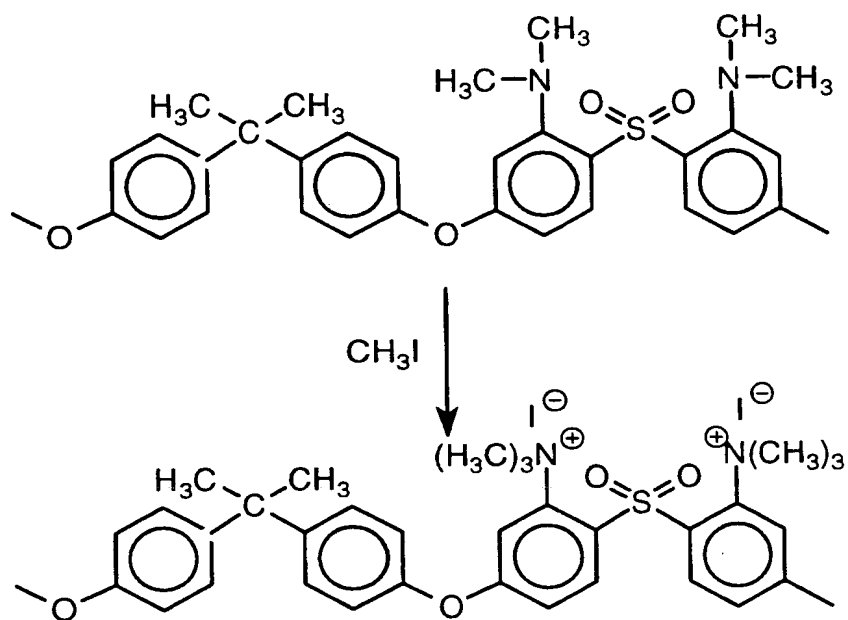


Abb. 2: Quarternisierung von tertiärem PSU-Amin zum quaternären Ammoniumsalz

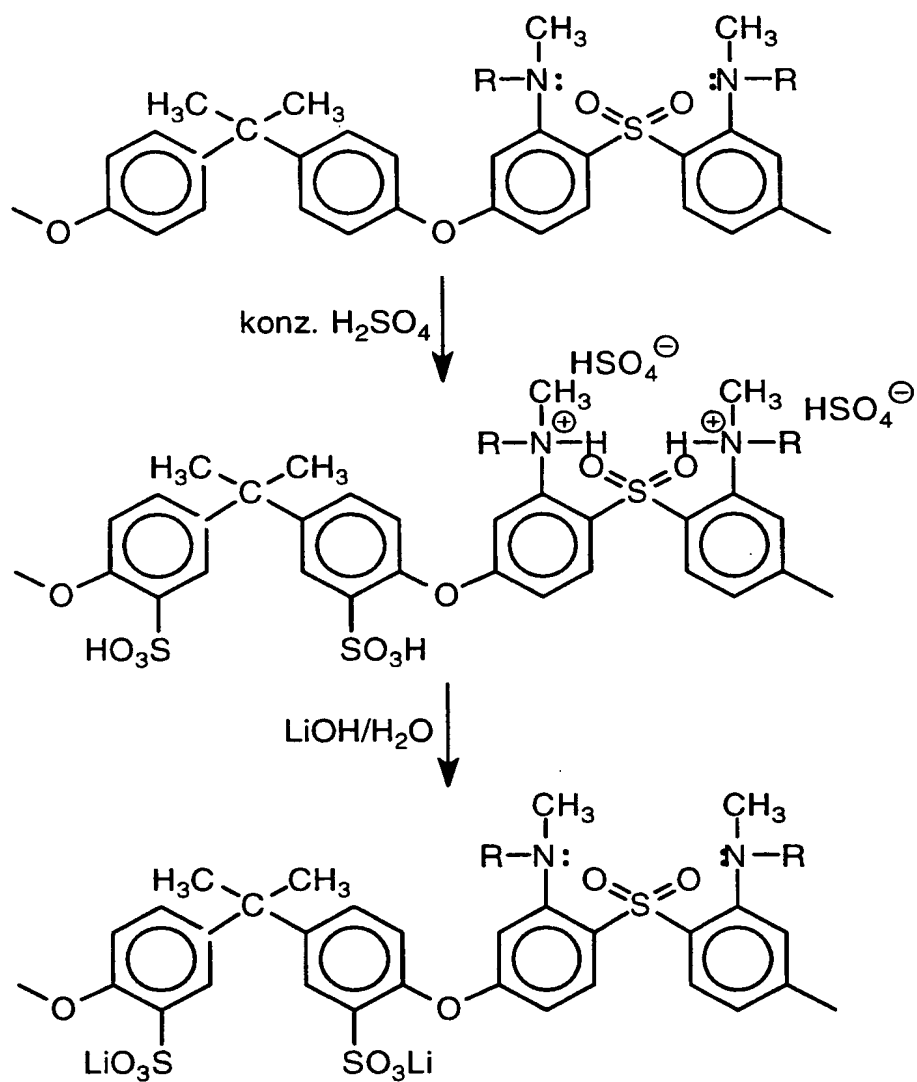


Abb. 3      Elektrophile Sulfonierung von tertiäre Aminogruppen enthaltendem PSU mit konzentrierter Schwefelsäure ( $\text{R}=\text{H}$  oder Alkyl, vorzugsweise Methyl)



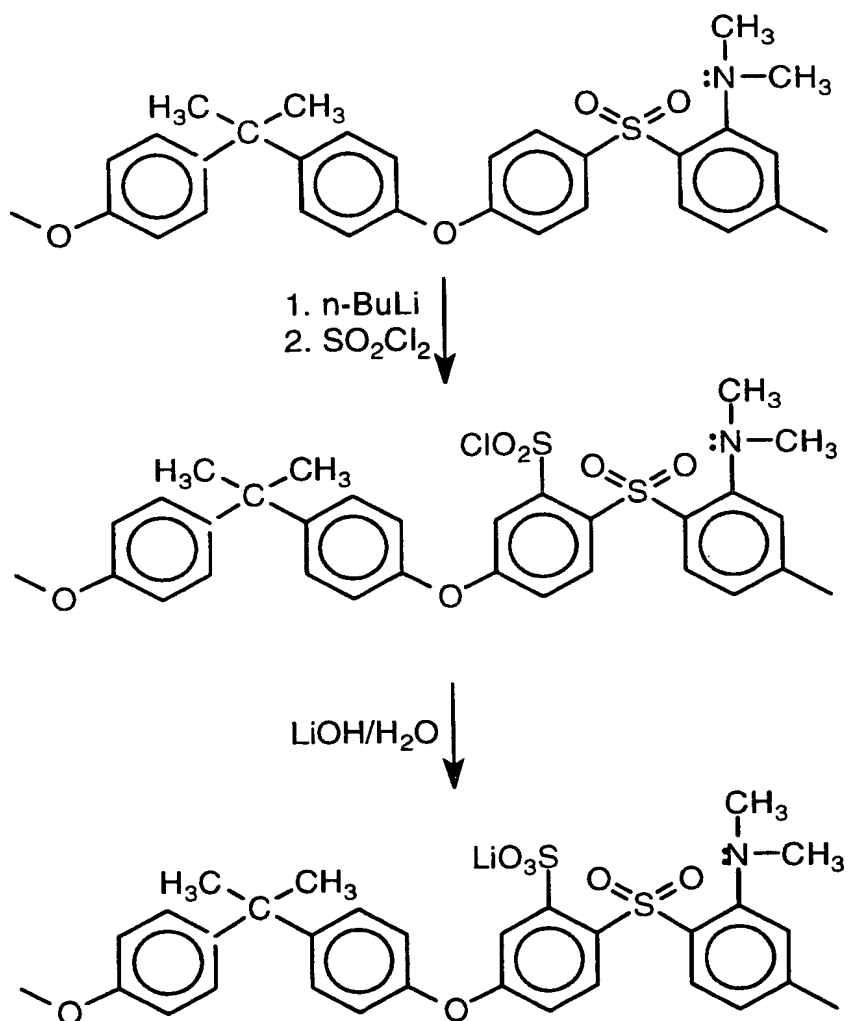


Abb. 4: Lithiierung von tertiärem PSU-Amin mit anschließender Reaktion des lithiierten, tertiäre Aminogruppen enthaltenden PSU mit  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  zum PSU-tertiäres Amin-Sulfochlorid und weiter durch Hydrolyse zum PSU-tertiäres Amin-Sulfonsäure

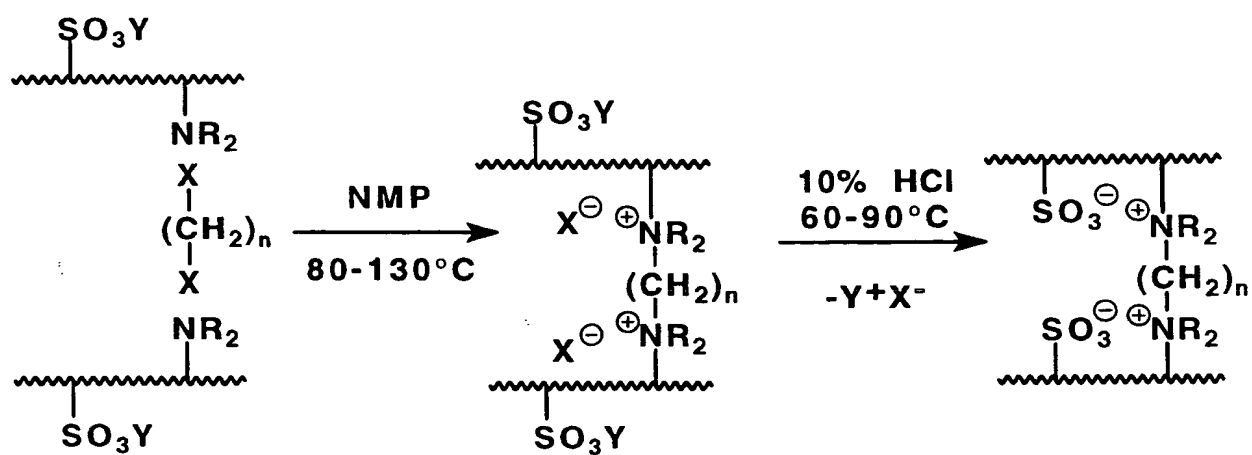
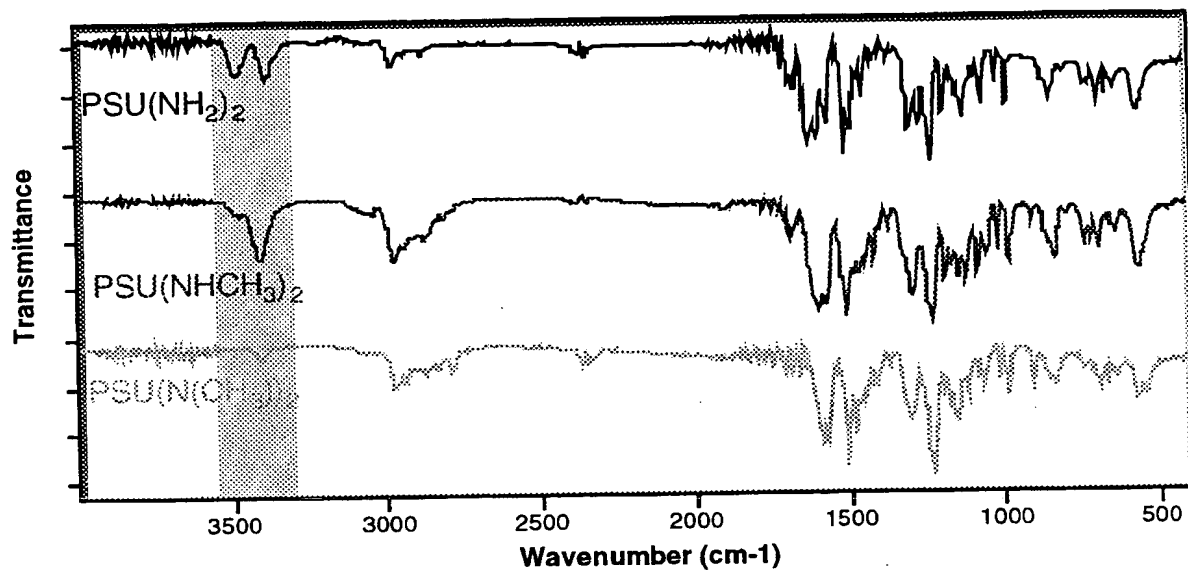


Abb. 5: Kovalente Vernetzung von Säure-Base-Polymeren unter Bildung von quarternärem Ammoniumsalz



View Mode: Stacked  
File # 2 = A122 12.11.98 12:15  
Res=2cm-1  
Number of Scans: 16

Abb. 6: IR-Spektren von  $\text{PSU}(\text{NH}_2)_2$ ,  $\text{PSU}(\text{NH}(\text{CH}_3)_2$  und  $\text{PSU}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_2$

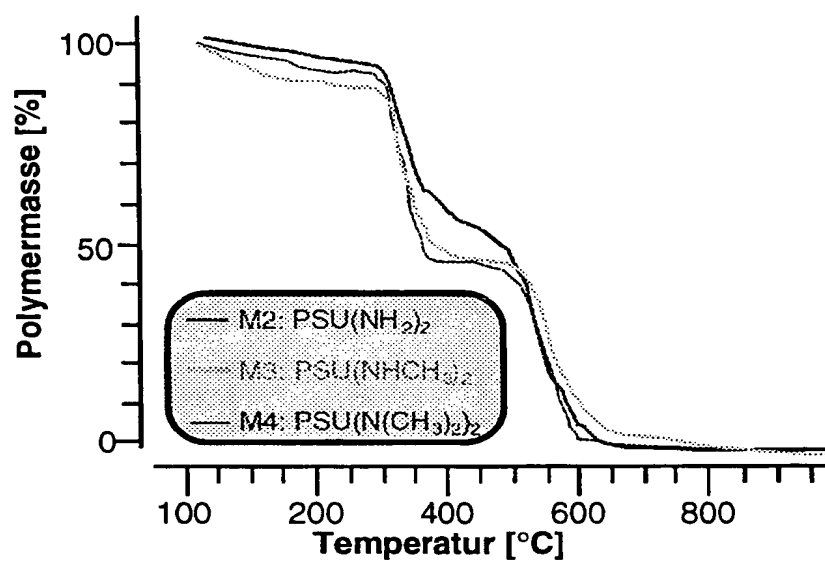


Abb. 7: TGA-Kurven von M2, M3 und M4. Aufheizbedingungen: 20°C/min, Medium Luft

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 00/03914

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 B01D71/68 C08G65/48 C08G75/23 C08L81/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 B01D C08G C08L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,X	WO 99 54389 A (UNIVERSITÄT STUTTGART ET AL.) 28 October 1999 (1999-10-28) claims	25-35, 43,47-50
P,X	WO 99 48932 A (UNIVERSITÄT STUTTGART ET AL.) 30 September 1999 (1999-09-30) claims 9-18	25-35, 47-50
X	EP 0 574 791 A (HOECHST AG) 22 December 1993 (1993-12-22) claims 11-19	25-30, 32-35
	--- -/-	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

\*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

\*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

\*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

\*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

19 September 2000

Date of mailing of the international search report

29/09/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Boeker, R

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/EP 00/03914

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>GUIVER M D ET AL: "CHEMICAL MODIFICATION OF POLYSULFONES: A FACILE METHOD OF PREPARING AZIDE DERIVATIVES FROM LITHIATED POLYSULFONE INTERMEDIATES" MACROMOLECULES, US, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY. EASTON, vol. 28, no. 1, 2 January 1995 (1995-01-02), pages 294-301, XP000486290 ISSN: 0024-9297 cited in the application page 301</p>	1
P, A	<p>DE 198 36 514 A (UNIVERSITÄT STUTTGART) 17 February 2000 (2000-02-17) claims</p>	1
A	<p>DE 36 36 854 A (CANADIAN PATENTS DEV) 7 May 1987 (1987-05-07) cited in the application claims</p>	1
A, P	<p>DE 198 09 119 A (DEUTSCH ZENTRUM FÜR LUFT UND RAUMFAHRT ET AL.) 9 September 1999 (1999-09-09) claims</p>	

Continued from field I.2

The term "polymeric amine" in the claims and in the description is unclear since it covers every conceivable polymeric compound with amino groups.

Patent claim nos. 1-6, 11-16 (insofar as they refer back to claim nos. 1-6), 17-24, 25-36 and 40 (insofar as they refer back to claim nos. 1-6), 41-50 relate to a disproportionately large number of possible compounds, only a small number of which are supported by the description within the meaning of PCT Article 6 and/or are disclosed in the patent application within the meaning of PCT Article 5. In this case, the patent claims lack the appropriate support and the patent application lacks the required disclosure to the extent that a meaningful search covering the entire scope of protection sought seems impossible.

The search therefore focussed on those parts of the patent claims that are supported and disclosed within the above meaning, i.e. the parts concerning aryl main chain polymers with amino groups in accordance with claim no.8.

The applicant is advised that patent claims or parts of patent claims relating to inventions for which no international search has been produced cannot normally be the subject of an international preliminary examination (PCT Rule 66.1(e)). As a general rule, the EPO in its capacity as the authority entrusted with the task of carrying out an international preliminary examination will not conduct a preliminary examination for subjects in respect of which no search has been provided. This also applies to cases where the patent claims were amended after receipt of the international search report (PCT Article 19) or to cases where the applicant presents new patent claims in the course of the PCT Chapter II procedure.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/03914

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9954389	A	28-10-1999	DE 19817376 A AU 3821799 A	21-10-1999 08-11-1999
WO 9948932	A	30-09-1999	DE 19813613 A	30-09-1999
EP 0574791	A	22-12-1993	CA 2098238 A DE 59309908 D JP 6093114 A US 5438082 A US 5741408 A US 5561202 A	14-12-1993 27-01-2000 05-04-1994 01-08-1995 21-04-1998 01-10-1996
DE 19836514	A	17-02-2000	AU 5621299 A WO 0009588 A	06-03-2000 24-02-2000
DE 3636854	A	07-05-1987	CA 1258736 A FR 2589870 A GB 2182940 A, B IT 1210497 B JP 1848921 C JP 5056774 B JP 62215629 A US 4833219 A US 4797457 A	22-08-1989 15-05-1987 28-05-1987 14-09-1989 07-06-1994 20-08-1993 22-09-1987 23-05-1989 10-01-1989
DE 19809119	A	09-09-1999	NONE	



## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 B01D71/68 C08G65/48 C08G75/23 C08L81/06

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 B01D C08G C08L

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P,X	WO 99 54389 A (UNIVERSITÄT STUTTGART ET AL.) 28. Oktober 1999 (1999-10-28) Ansprüche	25-35, 43,47-50
P,X	WO 99 48932 A (UNIVERSITÄT STUTTGART ET AL.) 30. September 1999 (1999-09-30) Ansprüche 9-18	25-35, 47-50
X	EP 0 574 791 A (HOECHST AG) 22. Dezember 1993 (1993-12-22) Ansprüche 11-19	25-30, 32-35
	-/-	



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

19. September 2000

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

29/09/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Boeker, R

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	GUIVER M D ET AL: "CHEMICAL MODIFICATION OF POLYSULFONES: A FACILE METHOD OF PREPARING AZIDE DERIVATIVES FROM LITHIATED POLYSULFONE INTERMEDIATES" MACROMOLECULES, US, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY. EASTON, Bd. 28, Nr. 1, 2. Januar 1995 (1995-01-02), Seiten 294-301, XP000486290 ISSN: 0024-9297 in der Anmeldung erwähnt Seite 301	1
P,A	DE 198 36 514 A (UNIVERSITÄT STUTTGART) 17. Februar 2000 (2000-02-17) Ansprüche	1
A	DE 36 36 854 A (CANADIAN PATENTS DEV) 7. Mai 1987 (1987-05-07) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche	1
A,P	DE 198 09 119 A (DEUTSCH ZENTRUM FÜR LUFT UND RAUMFAHRT ET AL.) 9. September 1999 (1999-09-09) Ansprüche	

## Fortsetzung von Feld I.2

Der Begriff "polymeres Amin" in den Ansprüchen und der Beschreibung ist unklar, da er alle denkbaren polymeren Verbindungen mit Aminogruppen umfasst.

Die geltenden Patentansprüche 1 - 6, 11 - 16 (soweit sie sich auf Ansprüche 1 - 6 rückbeziehen), 17 - 24, 25 - 36 und 40 (soweit sie sich auf Ansprüche 1 - 6 rückbeziehen), 41 - 50 beziehen sich auf eine unverhältnismäßig große Zahl möglicher Verbindungen, von denen sich nur ein kleiner Anteil im Sinne von Art. 6 PCT auf die Beschreibung stützen und/oder als im Sinne von Art. 5 PCT in der Patentanmeldung offenbart gelten kann. Im vorliegenden Fall fehlt den Patentansprüchen die entsprechende Stütze und fehlt der Patentanmeldung die nötige Offenbarung in einem solchen Maße, daß eine sinnvolle Recherche über den gesamten erstrebten Schutzbereich unmöglich erscheint.

Daher wurde die Recherche auf die Teile der Patentansprüche gerichtet, welche im o.a. Sinne als gestützt und offenbart erscheinen, nämlich die Teile betreffend, die Arylhauptkettenpolymere mit Aminogruppen entsprechend Anspruch 8.

Der Anmelder wird darauf hingewiesen, daß Patentansprüche, oder Teile von Patentansprüchen, auf Erfindungen, für die kein internationaler Recherchenbericht erstellt wurde, normalerweise nicht Gegenstand einer internationalen vorläufigen Prüfung sein können (Regel 66.1(e) PCT). In seiner Eigenschaft als mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragte Behörde wird das EPA also in der Regel keine vorläufige Prüfung für Gegenstände durchführen, zu denen keine Recherche vorliegt. Dies gilt auch für den Fall, daß die Patentansprüche nach Erhalt des internationalen Recherchenberichtes geändert wurden (Art. 19 PCT), oder für den Fall, daß der Anmelder im Zuge des Verfahrens gemäß Kapitel II PCT neue Patentansprüche vorlegt.

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/03914

Im Recherch nbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9954389 A	28-10-1999	DE 19817376 A AU 3821799 A	21-10-1999 08-11-1999
WO 9948932 A	30-09-1999	DE 19813613 A	30-09-1999
EP 0574791 A	22-12-1993	CA 2098238 A DE 59309908 D JP 6093114 A US 5438082 A US 5741408 A US 5561202 A	14-12-1993 27-01-2000 05-04-1994 01-08-1995 21-04-1998 01-10-1996
DE 19836514 A	17-02-2000	AU 5621299 A WO 0009588 A	06-03-2000 24-02-2000
DE 3636854 A	07-05-1987	CA 1258736 A FR 2589870 A GB 2182940 A, B IT 1210497 B JP 1848921 C JP 5056774 B JP 62215629 A US 4833219 A US 4797457 A	22-08-1989 15-05-1987 28-05-1987 14-09-1989 07-06-1994 20-08-1993 22-09-1987 23-05-1989 10-01-1989
DE 19809119 A	09-09-1999	KEINE	

BERICHTIGTE FASSUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
9. November 2000 (09.11.2000)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 00/66254 A1

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: B01D 71/68,  
C08G 65/48, 75/23, C08L 81/06

ZHANG, W. [CN/DE]; Allmandring 20c, D-70569  
Stuttgart (DE). TANG, C. [DE/DE]; Winfriedplatz 4,  
D-54071 Hamm (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/03914

(74) Anwalt: HÄRING, THOMAS; Feigenweg 15, D-70619  
Stuttgart (DE).

(22) Internationales Anmeldedatum:  
2. Mai 2000 (02.05.2000)

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): AU, BR, CA, IL, JP, KR,  
US.

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): europäisches Patent (AT,  
BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC,  
NL, PT, SE).

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
199 19 708.3 30. April 1999 (30.04.1999) DE

Veröffentlicht:

— Mit internationalem Recherchenbericht.

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme  
von US): UNIVERSITÄT STUTTGART INSTI-  
TUT FÜR CHEMISCHE VERFAHRENSTECHNIK  
[DE/DE]; Böblinger Str. 72, D-70199 Stuttgart (DE).

(48) Datum der Veröffentlichung dieser berichtigten  
Fassung: 14. Juni 2001

(72) Erfinder; und

(15) Informationen zur Berichtigung:

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): KERRES, Jochen  
[DE/DE]; Asternweg 11, D-73760 Ostfildern (DE).

siehe PCT Gazette Nr. 24/2001 vom 14. Juni 2001, Section  
II

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: STEP-BY-STEP ALKYLATION OF POLYMERIC AMINES

(54) Bezeichnung: STUFENWEISE ALKYLIERUNG VON POLYMEREN AMINEN

(57) Abstract: The invention relates to the following: a method for step-by-step alkylation of primary polymeric amines by step-by-step deprotonation with a metallo-organic base and subsequent reaction with an alkyl halide; a method for modifying the inventive tertiary polymeric amines with other functional groups; polymers with secondary/tertiary amino groups and with quarternary ammonium groups; polymers with secondary/tertiary amino groups and other functional groups, especially cation exchanger groupings; membranes consisting of the above polymers, these membranes being un-cross-linked, ionically cross-linked or covalently cross-linked; a method for producing acid-base-blends/acid-base-blend membranes consisting of the inventive basic polymers with polymers containing sulphonic acid, phosphonic acid or carboxyl groups; inventive acid-base blends/acid-base blend membranes, whereby said blends/blend membranes can be also covalently cross-linked; the use of the inventive ion exchanger polymers as membranes in membrane processes, for example in polymer electrolyte membrane fuel cells, direct methanol fuel cells, in redox batteries and in electrodialysis; the use of the inventive hydrophilic polymers as membranes in dialysis and reverse osmosis, nanofiltration, diffusion dialysis, gas permeation, pervaporation and perstraction.

(57) Zusammenfassung: Gegenstand der Erfindung sind: Verfahren zur stufenweisen Alkylierung von primären polymeren Aminen durch stufenweise Deprotonierung mit einer metallorganischen Base und nachfolgender Reaktion mit einem Alkylhalogenid; Verfahren zur Modifikation von den erfindungsgemässen tertiären polymeren Aminen mit weiteren funktionellen Gruppen; Polymere mit sekundären/tertiären Aminogruppen sowie mit quarternären Ammoniumgruppen; Polymere mit sekundären/tertiären Aminogruppen und weiteren funktionellen Gruppen, insbesondere Kationenaustauschergруппierungen; Membranen aus den obigen Polymeren, wobei die Membranen unvernetzt, ionisch vernetzt oder kovalent vernetzt sein können; Verfahren zur Herstellung von Säure-Base-Blends/Säure-Base-Blendmembranen aus den erfindungsgemässen basischen Polymeren mit Sulfonsäure-, Phosphonsäure- oder Carboxylgruppen enthaltenden Polymeren; erfindungsgemässe Säure-Base-Blends/Säure-Base-Blendmembranen, wobei die Blends/Blendmembranen zusätzlich noch kovalent vernetzt sein können; Einsatz der erfindungsgemässen Ionenaustauscherpolymere als Membranen in Membranprozessen wie in Polymerelektrolytmembranbrennstoffzellen, Direktmethanolbrennstoffzellen, in Redoxbatterien und in der Elektrodialyse; Einsatz der erfindungsgemässen hydrophilen Polymere als Membranen in Dialyse und Umkehrosmose, Nanofiltration, Diffusionsdialyse, Gaspermeation, Pervaporation und Perstraktion.

WO 00/66254 A1

**WO 00/66254 A1**



*Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen  
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on  
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe  
der PCT-Gazette verwiesen.*